

UNIVERSITÉ DE LYON

N° 10

Faculté de Médecine et de Pharmacie

DOSAGE
DE
L'ALDÉHYDE FORMIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Section de Pharmacie)

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT DEVANT LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Le 4 février 1902

PAR

Henri ROMEYER

Né à Mons (Belgique), le 4 juin 1872



LYON

A. STORCK & C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

8, rue de la Méditerranée

—
1902

DOSAGE

DE

L'ALDÉHYDE FORMIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Section de Pharmacie)

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT DEVANT LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Le 4 février 1902

PAR

Henri ROMEYER

Né à Mons (Belgique), le 4 juin 1872



LYON

A. STORCK & C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

8, rue de la Méditerranée

—
1902

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. LORTET	DOYEN.
LACASSAGNE	ASSESEUR.
CROLAS	QUESTEUR.

Professeurs honoraires

MM. PAULET, CHAUVEAU.

Professeurs

	MM.
Cliniques médicales	{ LÉPINE. BONDET. BARD. PONCET. X.
Cliniques chirurgicales	{ FOCHIER. GAYET. GAILLETON. PIERRET. WEILL. MONOYER. HUGOUNENQ. CAZENEUVE. FLORENCE. LORTET. TESTUT. RENAUT. MORAT. TEISSIER. AUGAGNEUR. MAYET. TRIPIER. POLLOSSON (Maurice). ARLOING. LACASSAGNE. COURMONT (J.). SOULIER. CROLAS.
Clinique obstétricale et Accouchements	
Clinique ophtalmologique	
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	
Clinique des maladies mentales	
Clinique des maladies des enfants	
Physique médicale	
Chimie médicale et pharmaceutique	
Chimie organique et Toxicologie	
Matière médicale et Botanique	
Parasitologie	
Anatomie	
Anatomie générale et Histologie	
Physiologie	
Pathologie interne	
Pathologie externe	
Pathologie et Thérapeutique générales	
Anatomie pathologique	
Médecine opératoire	
Médecine expérimentale et comparée	
Médecine légale	
Hygiène	
Thérapeutique	
Pharmacologie	

Professeur adjoint

Clinique des maladies des femmes	M. LAROYENNE.
--	---------------

Chargés de cours complémentaires

	MM.	agrégué
Maladies des voies urinaires	CHANDELUX,	—
Maladies des oreilles, du nez et du larynx	LANNOIS,	—
Propédeutique médicale	ROQUE,	—
Propédeutique chirurgicale	GANGOLPHE,	—
Propédeutique de gynécologie	CONDAMIN,	—
Anatomie pathologique	DEVIC,	—
Physiologie	DOYON,	—
Accouchements	FABRE,	—
Botanique	BEAUVISAGE,	—
Hydrologie et matières alimentaires	CAUSSE,	docteur ès sciences.

Agrégés

MM.	MM.	MM.	MM.
BEAUVISAGE	VALLAS	NOVÉ-JOSSERAND	CHATIN
ROUX	SIRAUD	BERARD	VILLARD
COLLET	DURAND	SAMBUC	TIXIER
BOYER	PIC	BORDIER	FABRE
BARRAL	PAVIOT	COURMONT (P.)	REGAUD
MOREAU			

M. BEAUDUN, Secrétaire.

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

MM. CROLAS, président; FLORENCE, assesseur;
MM. MOREAU, agrégé et CAUSSE, chargé de cours.

La Faculté de Médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les Dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA FEMME ET MES DEUX ENFANTS

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

M. le Professeur CROLAS

A MONSIEUR CAUSSE

Chargé de cours à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lyon

En tête de ce travail qui est le terme de mes études pharmaceutiques, je tiens à remercier ma mère des bontés et de l'amour maternel que son cœur si sincèrement affectueux a toujours eu pour moi.

En lui offrant ces quelques pages, il m'est doux d'unir à son nom celui d'un père vénéré dont le souvenir ineffaçable restera toujours gravé au fond de mon cœur.

Que ma femme et mes deux enfants croient à toute ma tendresse.

A monsieur Patou, mon beau-père, au lieutenant Geoffroy, mon beau-frère, et à mes oncles Demey, Gagnère et Verquin, j'adresse l'assurance de ma bonne amitié.

Je tiens ici à remercier monsieur le professeur Crolas des bons conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer durant mes études. Qu'il me soit permis de dire combien je lui suis reconnaissant de l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ma thèse.

Que monsieur le professeur Florence et monsieur le professeur agrégé Moreau, membres du jury, veuillent bien accepter l'hommage de ma respectueuse reconnaissance.

En terminant, j'adresse l'expression de mes sentiments les plus affectueux à monsieur Causse, chargé de cours, dont les conseils autorisés m'ont permis de mener à bien les recherches que j'ai entreprises sous sa direction.

DOSAGE DE L'ALDÉHYDE FORMIQUE

L'aldéhyde formique, que l'on désigne encore sous les noms de formol, formaline, aldéhyde méthylrique et méthanal, a pour formule CH^2O .

On la prépare en dirigeant un jet d'alcool méthylrique mêlé de beaucoup d'air sur du coke chauffé au rouge dans un tube de cuivre dont l'extrémité antérieure est refroidie par un courant d'eau (Trillat).

L'aldéhyde se condense dans un tube en U entouré de glace.

C'est un gaz incolore très irritant.

Dans le commerce l'aldéhyde formique est livrée sous le nom de formol ou formaline en solution aqueuse à 40 p. 100 et en solution dans l'alcool à 80° à 40 p. 100.

Le titre de ces solutions étant variable, nous nous sommes proposé par notre méthode de dosage de le définir d'une façon rigoureuse.

Néanmoins avant d'aborder notre sujet nous allons rapidement passer en revue les différents procédés qualitatifs et quantitatifs publiés jusqu'à ce jour en suivant l'ordre chronologique.

En 1888, *Gayon et Dupetit* ont utilisé pour la recherche des aldéhydes dans les alcools commerciaux une réaction bien connue, la coloration rose violacé que donnent les aldéhydes et les acétones dans une solution de fuchsine décolorée par SO_2 .

Ils ont seulement déterminé les conditions où elle acquiert une très grande sensibilité.

Ils préparaient leur réactif en ajoutant à 1.000 c.c. d'une solution de fuchsine à 1/1000 20 c.c. de bisulfite de soude à 20° Baumé et 10 c.c. d'acide chlorhydrique concentré.

Le bisulfite est versé dans la solution de fuchsine, puis au bout d'une heure environ, quand la décoloration est à peu près complète, l'acide chlorhydrique est ajouté.

Ce réactif est conservé dans un flacon hermétiquement bouché et sa sensibilité augmente les premiers jours qui suivent sa préparation.

Pour faire leurs essais, ils ramènent à 50° avec de l'eau distillée l'alcool à analyser et sur 2 c.c. de cet alcool dilué placés dans un tube à essais ils ajoutent 1 c.c. de réactif. Après agitation s'il y a des aldéhydes on obtient une coloration rose violacé. Cette réaction serait fort sensible.

MM. Gayon et Dupetit ont appliqué leur procédé d'analyse qualitative au dosage de l'ensemble des produits aldéhydiques.

Pour cela ils comparent la teinte obtenue avec celle que donnent des solutions alcooliques titrées d'aldéhyde vinique et expriment le résultat en fonction de cette dernière substance comme si elle était seule dans le liquide analysé.

Allen plus tard donne la description suivante pour la préparation de ce réactif connu sous le nom de réactif de Schiff: 100 c.c. d'une solution à 5 p. 100 de fuchsine sont mélangés avec 250 c.c. d'eau, on ajoute 10 c.c. d'une solution de bisulfite de soude de densité 1,375 et ensuite 10 c.c. de SO^2H^2 .

Le mélange est abandonné à lui-même pendant quelque temps et il se décolore entièrement.

Ce réactif tel qu'il est préparé se recoloré en présence de l'eau aérée ou encore lorsqu'on le chauffe.

Villiers indique la fuchsine décolorée par SO^2 comme une réaction différentielle entre les aldéhydes normales et les acétones.

Ce réactif est coloré en violet par les aldéhydes et ne donne rien avec l'acétone soigneusement purifiée non plus qu'avec l'éthylméthylcétone.

G. Urbain a étudié la recoloration par les aldéhydes de la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux.

Cette recoloration que l'on considère généralement comme résultant de la régénération de la fuchsine proviendrait de ce qu'il se forme dans ces conditions des produits de condensation entre les aldéhydes et la rosaniline, composés que l'acide sulfureux ne décolore pas.

Ce qui caractérise ces composés est leur propriété de virer au bleu par addition d'acide chlorhydrique.

Il serait donc illusoire de décolorer exactement la dissolution de fuchsine par la quantité juste nécessaire de SO^2 .

Comme démonstration de la théorie de cette réaction, Urbain opère sur de la fuchsine décolorée par

l'acide chlorhydrique, il obtient, du jour au lendemain, une coloration bleue intense.

Crismer donne comme réactif des aldéhydes : l'iodure double de potassium et de mercure :

Les aldéhydes donnent avec une solution alcaline d'iodure double de mercure et de potassium un précipité allant du blanc jaunâtre au brun rouge ou au noir suivant la dilution.

L'addition d'eau de baryte à la solution de chlorure mercurique dans l'iodure de potassium est préférable dans le cas particulier de la recherche des aldéhydes à l'emploi de la soude ou de la potasse.

Néanmoins *Crismer* prétend que le réactif de Nessler peut aussi bien servir.

A l'aide de ce réactif, dit-il, on a démontré la présence de quantités notables d'aldéhyde dans l'éther le mieux rectifié du commerce, même celui distillé sur du sodium ; pour l'en débarrasser il suffit d'agiter l'éther avec des quantités croissantes du réactif jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne donne plus de précipité.

Après décantation on dessèche l'éther sur du carbonate de potasse et on le distille.

Le liquide obtenu bout à 34°,5 ou 35° et a une densité de 0,718 à 17°5 et de 0,7195 à 20°.

L'éther qui renferme des aldéhydes possède presque toujours de l'eau oxygénée.

La présence du peroxyde d'hydrogène est peut-être une conséquence de la production des aldéhydes ou de leur polymérisation.

On a remarqué en effet que les paraldéhydes les

plus pures renfermaient toujours du peroxyde d'hydrogène.

Le chloroforme renferme fréquemment des aldéhydes dont on peut le priver de la même manière, car la distillation fractionnée ne permet pas de les séparer.

L'essence de citron pure, après distillation dans le vide, ne renferme ni aldéhyde, ni peroxyde d'hydrogène.

Exposée à l'air, à la température de 20° à 25° ou à la lumière, il s'y produit de l'aldéhyde.

Le contact avec l'eau produit le même résultat.

De nombreuses essences se comportent de même.

Différentes variétés commerciales de glycérine renferment du méthanal ainsi que l'alcool amylique et l'alcool éthylique. On ne peut confondre d'ailleurs le précipité obtenu par l'action des aldéhydes sur ce réactif avec celui que donne l'ammoniaque, celui-ci se redissolvant à l'encontre du premier par addition de cyanure de potassium.

En 1893 *Trillat* publiait deux méthodes qualitatives et quantitatives.

Dans sa première méthode qualitative, il oxyde le tétraméthyldiamido-diphénylméthane par le bioxyde de plomb et l'acide acétique ; il se manifeste une coloration bleue intense résultant de la formation de l'hydrol correspondant.

Cette réaction a été utilisée pour reconnaître dans une solution la présence de la formaldéhyde à l'état libre ou dans certains cas à l'état de combinaison. On verse 1/2 c.c. de diméthylaniline dans la disso-

lution à essayer et on l'agite vivement après l'avoir acidulée par quelques gouttes de SO^4H^2 .

La combinaison entre la diméthylaniline et la formaldéhyde s'effectue facilement en chauffant le liquide au bain-marie une demi-heure.

Après l'avoir rendu alcalin par la soude on le porte à l'ébullition jusqu'à ce que l'odeur de diméthylaniline soit complètement disparue, puis on le passe à travers un petit filtre en papier.

Après lavage on étale le filtre sur une capsule, on l'humecte avec l'acide acétique et l'on y projette une petite quantité de bioxyde de plomb finement pulvérisé.

La présence du formol est décelée par la coloration bleue de l'hydrol.

Sa deuxième méthode est basée sur l'action du formol sur l'aniline en solution aqueuse étendue.

Lorsqu'on fait agir la formaldéhyde sur l'aniline en solution aqueuse étendue, il y a formation d'anhydroformaldéhydaniline $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} : \text{CH}^2$.

Il fait une solution contenant 3 grammes d'aniline pour 1.000 d'eau distillée.

Dans un tube à essais, il mélange 20 c. c. de cette solution avec 20 c. c. du liquide à essayer neutralisé.

En présence du formol il se forme après plusieurs heures un nuage blanc très léger.

D'après Trillat, cette réaction serait très sensible et permettrait de reconnaître la formaldéhyde dans une solution à 1/20.000.

Le premier des deux procédés de dosage proposés

par M. Trillat consiste à déterminer la quantité d'ammoniaque nécessaire pour transformer le formol en hexaméthylénamine.

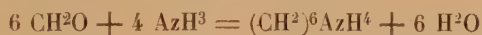
Il dose l'acidité d'une quantité connue de la solution au moyen de NaOH normale avec une solution de phtaléine du phénol comme réactif indicateur.

Dans un ballon il met 10 c. c. de la solution à titrer, étend avec de l'eau et ajoute une quantité déterminée d'une solution titrée d' AzH^3 jusqu'à odeur franchement ammoniacale.

Le contenu du ballon est ensuite soumis à un courant de vapeur d'eau afin d'enlever l'excès d' AzH^3 qui est dosé au moyen d'une solution titrée d'acide sulfurique.

La quantité d'ammoniaque combinée est obtenue en retranchant de la quantité totale ajoutée celle qui se trouve en excès dans la partie distillée et en tenant compte de l'acidité primitive de la solution.

Le rapport dans lequel se fait la combinaison est calculé d'après l'équation suivante :



La deuxième méthode quantitative consiste à laisser tomber goutte à goutte dans une solution à 3/1000 d'aniline de 1 c. c. à 4 c. c. de la solution à titrer selon sa concentration présumée et en ayant soin d'agiter continuellement. Il se forme un nuage blanc qui finit par se déposer en quarante-huit heures. Après filtration au papier, on s'assure que les eaux filtrées contiennent un excès d'aniline, on sèche à 40° et l'on pèse le précipité.

La quantité de formol est donnée par l'équation :



M. Trillat conclut que sa première méthode donne des résultats rigoureusement exacts et que sa deuxième méthode (anhydroformaldéhyd'aniline), une approximation satisfaisante.

Grützner donne une méthode de dosage basée sur ce que CH^2O réduit l'acide chlorique et les chlorates et les transforme en chlorures. L'addition d'une solution d'azotate d'argent donne un précipité que l'on pèse, d'où l'on déduit la quantité d'aldéhyde. A cet effet une quantité mesurée de la solution d'aldéhyde est traitée par une solution à 1/1000 de chlorate de potasse. On ajoute ensuite un volume déterminé de la solution *N*/10 d'azotate d'argent et quelques gouttes d'acide azotique.

Le flacon qui contient les solutions est solidement fermé, agité de temps en temps et chauffé avec précaution pendant une heure.

Le chlorure d'argent se dépose et on détermine l'excès d'argent par le sulfocyanate de potassium titré selon la méthode de Wolhard.

L'équation suivante rend compte de la réaction et montre que l'on peut de la quantité d'argent transformé en chlorure déduire celle de l'aldéhyde :



Davis a donné un procédé avec lequel on peut doser approximativement l'aldéhyde formique. C'est une

méthode physique basée sur les poids spécifiques des solutions à 15°6.

POIDS SPÉCIFIQUE A 15°6	POURCENTAGE DU FORMOL	
	En poids	En volume
100.25	1.0	1.00
101.25	5.0	5.00
102.50	10.0	10.25
103.80	15.0	15.60
105.30	20.0	21.10
106.70	25.0	26.70
108.30	30.0	32.50
110.40	35.0	38.60
112.50	40.0	45.00

Romijn conseille sa méthode iodométrique. On mélange 10 c. c. de la solution d'aldéhyde avec 25 c. c. de solution *N*/10 d'iode et on ajoute une solution de soude 1/10 goutte à goutte jusqu'à ce que le liquide ait pris une couleur jaune clair.

On laisse en contact pendant dix minutes et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide. On titre alors avec une solution d'hyposulfite *N*/10 et l'on détermine la proportion d'aldéhyde en se basant sur ce que deux atomes d'iode correspondent à une molécule d'aldéhyde.

Cette méthode ne peut servir que lorsque l'aldéhyde formique est seule, la présence d'autres aldéhydes ou acétones enlève toute valeur à ce procédé.

Il existe une méthode de dosage de l'aldéhyde formique basée sur ce que l'aldéhyde s'unit au cyanure de potassium.

Le produit de la combinaison réduit le nitrate d'Ag à froid mais, et ceci est important, si le nitrate d'argent est acidifié avec AzO^3H et si l'on ajoute ensuite l'aldéhyde, on n'obtient aucun précipité.

Si, d'autre part, le cyanure est en excès, une molécule de cyanure de potassium s'unit seulement à une molécule d'aldéhyde et le cyanure de K en excès précipite par le cyanure d'argent.

D'après ces faits on opère ainsi : 10 c. c. de solution $N/10$ d'argent sont additionnés de 10 c. c. de solution de cyanure de potassium préparée en dissolvant 3 gr. 1 de cyanure à 96 p. 100 dans 500 d' H^2O .

Le liquide est dilué à 500 c. c., filtré et titré par la méthode Wolhard. La différence entre le dosage primitif s'effectue sur 10 c. c. de solution d'Ag et le dosage fait d'après réaction indique la quantité d'Ag qui a été précipitée, d'où l'on déduit la proportion d'aldéhyde.

Les résultats obtenus par cette méthode sont exacts, toutefois la présence d'autres aldéhydes influe sur l'exactitude du dosage.

Leblin vante un procédé de recherche du formol par la résorcine et la soude.

Il porte à l'ébullition quelques centimètres cubes

du liquide à essayer avec 5 centigrammes de résorcine et un égal volume d'une solution de soude à 50 p. 100.

Si l'aldéhyde formique se trouve dans l'essai, la coloration jaune qui s'était produite au début se transforme en une coloration rouge.

D'après l'auteur, les procédés qui offrent les réactions caractéristiques des aldéhydes fournissent dans ces conditions des résultats moins nets qu'avec l'aldéhyde formique. Cette réaction serait capable de déceler une partie d'aldéhyde dans dix millions de parties d'eau.

Hehner donne comme réaction de l'aldéhyde formique l'acide sulfurique contenant une trace de chlorure ferrique, qui donne une coloration bleue.

Léonard a observé que la réaction d'Hehner ne pouvait être obtenue qu'avec l'acide sulfurique commercial et que l'acide redistillé ne donnait pas la réaction.

D'après ces faits, il a trouvé que l'addition de Fe^2Cl^6 ou de chlorure de platine à l'acide sulfurique pur développait une coloration violet bleu avec le lait formolé.

Ainsi s'explique le résultat obtenu par Hehner, l'acide sulfurique commercial contenant presque toujours du fer.

Un autre mode d'essai dans le lait a été également fait par Hehner ; lorsque l'aldéhyde se trouve en très faible proportion, on soumet à la distillation et au distillatum, on ajoute quelques gouttes de phénol et d'acide sulfurique concentré ; il se développe une

couleur rouge et la réaction est sensible au 1/200.000. L'acétaldéhyde donne une coloration jaune orangé.

Orchard indique un procédé de dosage qui consiste à déterminer le formol avec une solution d'azotate d'argent ammoniacale.

Tout d'abord on titre une solution d'aldéhyde de richesse connue avec la solution *D/N* d'argent additionnée de son volume d'eau ammoniacale à 1/50, le mélange contenu dans un flacon conique est chauffé au réfrigérant à reflux pendant une heure, le précipité obtenu est lavé, séché et calciné.

Il reste de l'argent métallique que l'on pèse. Comme une molécule de formol réagit sur une molécule d'argent, le poids d'argent trouvé multiplié par le facteur 0,138 donne le poids du formol.

Mitchell a décrit un procédé de recherche de l'aldéhyde formique, basé sur l'action du réactif de Nessler; signalée antérieurement par Crismer. On sait qu'au contact de ce réactif, l'aldéhyde formique donne une coloration jaune qui se fonce graduellement, il se forme ensuite un précipité ocreux ressemblant à l'oxyde ferrique et finalement le précipité brunit. Cette réaction est parfaitement distincte de celle qui se produit avec l'ammoniaque.

Dans la recherche de CH_2O dans le lait par cette méthode, il faut aciduler pour éviter la distillation de l'ammoniaque. D'après *Mitchell*, cette réaction est sensible à 1/250.000.

Plöchl a observé que lorsqu'une solution neutre de formol est chauffée avec du chlorure d'ammonium, il se développe une réaction : sous l'influence de la

chaleur il se dégage de l'acide carbonique et il se forme de la triméthylamine.

Pulvermacher, en appliquant la même réaction à l'aldéhyde méthylique, a obtenu plusieurs produits de condensation.

Le dosage de l'aldéhyde formique, ajouté aux matières alimentaires, et en particulier au lait, présente de grandes difficultés.

La première qui se présente est de soumettre la substance à la distillation, après avoir acidulé.

Mais les recherches de Léonard et Smith ont montré que la proportion d'aldéhyde obtenue de cette manière dépend avant tout des précautions que l'on prend.

Leurs recherches les ont conduits aux conclusions suivantes :

Le produit de la distillation du lait normal et frais ne réduit pas la liqueur alcaline de $Mn^{2+}O^{8-}K^{2+}$.

Propriétés réductrices. — 1° Mais au bout de trois jours, le même lait abandonné à lui-même fournit à la distillation un liquide qui offre des propriétés réductrices à la vérité faibles, mais manifestes ;

2° La séparation de l'aldéhyde méthylique contenue dans le lait est facilitée par l'addition au lait de quelques gouttes d'acide sulfurique étendu.

Le liquide donne alors à la distillation les résultats suivants :

Les vingt premiers centimètres cubes distillés contiennent les $\frac{3}{4}$ du formol, et les 40 c.c. qui suivent la presque totalité du formol restant ;

3° Le fait que la distillation ne donne pas la totalité de CH^2O s'explique par suite de la réaction de cette aldéhyde sur les matières albuminoïdes.

Lepierre a fait une étude remarquable de l'action du formol sur les matières albuminoïdes et sur la transformation des peptones et albuminoses en produits de régression albuminoïdes.

L'action du méthanal sur les matières albuminoïdes est un phénomène de condensation et de déshydratation avec fixation de groupes CH^2 , la condensation entraînant l'augmentation du poids moléculaire. L'introduction de un ou plusieurs groupes méthyléniques dans des molécules aussi lourdes que celles des albuminoïdes est pondérablement inappréciable.

L'auteur étudie l'action de CH^2O sur les hétéro, proto, deutéroalbuminoses et sur les peptones. A froid cette action est peu sensible ; au bain-marie elle est intense.

Les protalbuminoses sont insolubilisées ; le précipité est insoluble dans l'eau chaude, le NaCl à 10 p. 100 et le Na^2CO^3 .

Les deutéro-albuminoses, corps non homogènes, donnent pour les premiers termes à poids moléculaire plus élevé, un corps insoluble ; pour les derniers termes plus voisins des peptones vraies, une transformation en protalbumoses qu'une action plus prolongée du réactif change à leur tour en dérivés insolubles.

Les peptones vraies sont d'abord transformées en corps de la classe des deutéro, puis celles-ci en protalbumoses.

Tous ces précipités, insolubles dans l'eau froide ou bouillante, chauffés à 110° à l'autoclave, s'hydratent et se dissolvent complètement.

La solution présente les caractères du groupe auquel appartient l'albuminoïde qui avait été soumis à l'action du formol.

Ainsi le phénomène de condensation sous l'influence de CH_2O présente de grandes analogies avec celui d'une régression progressive des albumoses et peptones vers les albuminoïdes primitifs, sans que toutefois il y ait identité absolue entre ces produits de régression et les albuminoïdes primitifs.

Richemond et Boseley ont étudié l'action de CH_2O sur la diphenylamine.

Le liquide à essayer ou encore le produit de la distillation du lait formolé est additionné d'une solution aqueuse de diphenylamine et le mélange porté à l'ébullition.

Si l'aldéhyde formique est présente il se forme un précipité blanc floconneux qui se forme surtout si l'on chauffe.

Il est utile pour la recherche de l'aldéhyde formique dans le lait de recevoir le produit de la distillation dans une solution de diphenylamine.

D'après les auteurs ce procédé est très sensible. Richemond et Boseley ont soumis à une étude comparative les divers essais de recherche de l'aldéhyde formique dans le lait.

Ils considèrent que les réactions d'Hehner et de Schiff sont également sensibles, toutefois celle de Trillat l'est beaucoup moins.

Le procédé Richemond et Boseley avec la diphénylamine donne d'excellents résultats fort sensibles.

Ils ont fait des observations semblables pour la réaction d'Hehner modifiée ainsi que pour celle de Schiff et ces études ont confirmé les données précédentes. Ils ajoutent qu'en présence d'une forte proportion d'aldéhyde, il est préférable de distiller et de recevoir le produit de la distillation dans la solution aqueuse de diphénylamine, d'ajouter un léger excès d'acide sulfurique et de porter à l'ébullition comme nous l'avons dit plus haut.

Toutefois la recherche de très faibles quantités de CH^2O présente de très grandes difficultés et doit être entourée des précautions indiquées par Léonard et Smith.

DOSAGE DE L'ALDÉHYDE FORMIQUE

DANS LES SOLUTIONS DU COMMERCE

Afin de partir pour l'exposé de notre méthode d'un point rigoureusement exact nous avons tenu à vérifier la solution d'aldéhyde formique qui servira à nos essais au moyen d'un autre procédé.

Nous avons adopté la méthode de combustion par l'acide iodique.

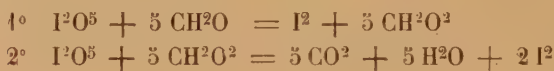
M. Causse a montré que l'acide iodique en solution sulfurique possède un pouvoir comburant très énergique, qui s'exerce particulièrement sur les groupes carboxylés COOH et hydroxylés (OH) .

M. Galimard a appliqué cette réaction au dosage de quelques organiques.

Enfin, M. Behal dans sa note sur les anhydrides mixtes de l'acide formique a institué sur les données qui lui ont été fournies par M. Caussé un procédé de dosage de l'acide formique en présence de l'anhydride acétique qui lui a permis de déterminer d'une façon définitive l'existence de l'anhydride formique si longtemps contestée.

L'acide iodique est employé depuis quelques années pour doser certains corps soit en chimie minérale, soit en chimie organique. Parmi ces dosages nous citerons l'oxyde de carbone (MM. Gautier et Nicloux), l'antimoine (M. Causse), les iodures (MM. Gook et Walker), l'acide urique (MM. Causse et Bouillet, thèse inaugurale), etc., etc.

Principe. — Lorsqu'à une solution d'acide iodique, on ajoute une quantité déterminée de formol en présence de l'acide sulfurique l'acide iodique est réduit, l'oxygène est transformé successivement en acide formique d'abord puis en acide carbonique et eau. Les deux équations suivantes résument la réaction :



En groupant nous obtenons l'équation finale qui représente la combustion de l'aldéhyde formique, soit :



D'où il résulte que deux molécules d'acide iodique ou quatre atomes d'iode correspondent à cinq molécules d'aldéhyde formique.

Le poids atomique de l'iode étant 127, le poids moléculaire de l'aldéhyde formique 30; on voit que :

$$508 \text{I} = 150 \text{CH}^2\text{O}$$

$$4 \text{I} = \frac{450}{508} = 0,2952 \text{CH}^2\text{O}$$

Solutions nécessaires au dosage.

- 1° Solution d'acide iodique $1/5$;
- 2° Solution $N/10$ d'hyposulfite de soude ;
- 3° Solution $1/10$ d'iodure de potassium ;
- 4° Acide sulfurique pur.

Pratique du dosage. — Nous avons fait une solution à $1/100$ de formol et nous avons prélevé 20 c.c. de cette solution que nous avons placés dans un appareil de Mohr.

Nous avons ajouté 10 c.c. d'une solution $1/5$ d'acide iodique, 30 c.c. d'acide sulfurique et un morceau de marbre pour favoriser le départ de l'iode.

L'opération doit être conduite avec beaucoup de lenteur et une digestion préalable en augmente l'exactitude.

Les vapeurs d'iode sont recueillies dans un tube à essais d'assez fort diamètre dans lequel se trouvent 20 c. c. d'une solution $1/10$ d'iodure de potassium.

On chauffe pour activer la décomposition de l'acide iodique en ayant soin de faire plusieurs rentrées d'air.

Lorsque tout l'iode est entièrement distillé, moment facile à saisir, on sépare le tube contenant la dissolution d'iode dans l'iodure de potassium, on lave le tube de Mohr avec un peu de solution à l'iodure de potassium et l'on titre à l'hyposulfite $N/10$.

Pour les 20 c. c. de formol à $1/100$ employés, nous avons trouvé 21 c. c.

D'où :

$$21 \times 0,0127 \times 0,2952 = 0,078729$$

soit 78,729 pour 200

et 39,3645 pour 100.

Notre solution est donc au titre de 39,3645 p. 100.

La méthode que nous venons d'exposer est irréprochable comme exactitude, mais elle nécessite une certaine habitude des dosages d'iode par la méthode de Mohr.

En outre, par suite de la volatilité de l'aldéhyde formique et le dégagement de chaleur intense qui accompagne cette réaction, il est utile, pour avoir des résultats théoriques, de mettre les substances en contact dans le ballon de Mohr fermé et d'abandonner le tout à lui-même une heure.

La réaction s'amorce d'elle-même et l'iode se volatilise, on procède ensuite à la distillation selon la méthode de dosage ordinaire.

Cette distillation termine la combustion par l'acide iodique et nécessite trois rentrées d'air accompagnées chacune du refroidissement complet du ballon.

La méthode que nous allons exposer, et dont nous avons entrepris l'étude sur les conseils de M. Causse, présente sur le procédé à l'acide iodique plusieurs avantages.

D'abord, comme on le verra, la réaction de l'aldéhyde formique sur le biodure de mercure est instantanée, il se forme en premier lieu du mercure métallique à l'état naissant qui, par une réaction

bien connue, transforme une quantité proportionnelle de biiodure de mercure en protoiodure insoluble.

Le dosage du protoiodure ainsi déposé offre de grandes difficultés à cause de la présence de l'alcali libre qui se trouve dans le réactif de Nessler, mais si l'on a soin, comme nous le dirons plus loin, de neutraliser très exactement la liqueur, le dosage du protoiodure est rendu par là extrêmement simple, et la méthode rentre dans les procédés ordinaires de l'iodométrie.

DOSAGE DE L'ALDÉHYDE FORMIQUE

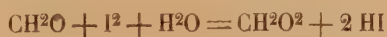
par le

BIODURE DE MERCURE EN SOLUTION ALCALINE

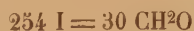
Lorsque l'aldéhyde formique est mise au contact du biiodure de mercure en solution alcaline, ou encore du réactif de Nessler, l'aldéhyde est oxydée et transformée en acide formique tandis que le biiodure de mercure passe à l'état de protoiodure selon l'équation suivante :



équation qui ramenée aux éléments actifs peut être résumée comme ci-dessous :



D'après ces faits, 127 étant le poids atomique de l'iode, on voit qu'un double atome d'iode correspond à une molécule d'aldéhyde, ou ce qui revient au même :



d'où l'on tire la relation suivante :

$$\frac{2541}{4} = \frac{30 \text{ CH}^2\text{O}}{x}$$
$$x = \frac{30}{254} = 0,118$$

c'est-à-dire que 1 gramme d'iode = 0,118 d'aldéhyde formique.

Cependant pour les calculs ultérieurs il est plus simple de rapporter la valeur correspondante de l'iode en aldéhyde à la liqueur $N/10$ de ce métal-
loïde.

La dite liqueur contenant 12,7 d'iode au litre, 1 c. c. représente :

$$0,118 \times 0,0127 = 0,0014986$$

ce sera notre facteur de transformation.

Solutions nécessaires

1° Réactif de Nessler.

- 1° On fait une solution de
- | | | |
|---|----------------------------|----------|
| { | KI. | 60 gr. |
| | H ² O | 400 c.c. |
- 2° Solution saturée de HgCl²
- | | | |
|---|-----------------------------|----------|
| { | HgCl ² | 50 gr. |
| | H ² O | 700 c.c. |
- 3° KOH caustique, 450 grammes dans H²O 450 c.c.

On verse la deuxième solution dans la première jusqu'à obtention du précipité rouge de biiodure de

mercure persistant, que l'on détruit par quelques gouttes de la solution de KI mise de côté à cet effet.

On verse ensuite la solution de KOH.

On complète à 1.000. c.c.

2° Solution *N*/10 d'iode ;

3° Solution *N*/10 d'hyposulfite de soude ;

4° SO_4H_2 1/5 ;

5° Eau amidonnée ;

6° Phtaléine du phénol.

Nous nous sommes proposé avant de passer aux applications de contrôler notre procédé avec les données fournies par la méthode à l'acide iodique en opérant sur des solutions d'aldéhyde formique identiques.

Nous donnons plus loin le résultat de cette étude comparative qui ne laisse aucun doute sur l'exactitude du procédé.

Pour cela, agissant sur la même solution de CH_2O que précédemment à 1 pour 1.000 nous avons opéré dans trois ballons.

Dans le premier, nous avons mis 20 c. c. de solution de formol à 1/1.000.

Dans la deuxième, nous avons mis 40 c. c. de solution de formol à 1/1.000.

Dans le troisième, nous avons mis 60 c. c. de solution de formol à 1/1.000.

A chacun des trois ballons, nous avons ajouté 50 c. c. de réactif de Nessler, il se fait d'abord un précipité rouge brique dont l'intensité varie avec la richesse des solutions en aldéhyde. Peu à peu, le

précipité rouge se transforme et arrive progressivement au vert.

Toutefois, la transformation n'est complète qu'après deux heures de contact.

Lorsque le précipité de protoiodure est complètement formé, on ajoute 2 à 3 gouttes de phtaléine du phénol et de l'acide sulfurique 1/5 jusqu'à extinction de la coloration rouge, cette neutralisation étant rendue nécessaire par la présence de la potasse qui rendrait le dosage inexact.

On obtient ainsi une liqueur neutre et un précipité vert de protoiodure de mercure, que l'on transforme en biiodure comme il suit :

A chacun des ballons, on ajoute 50 c.c. $N/10$; le précipité de protoiodure étant entièrement dissous et l'iode étant en excès, on titre à l'hyposulfite $N/10$ avec l'empois d'amidon que l'on ajoute à la fin du dosage.

Voici les résultats que nous avons obtenus pour les trois ballons :

Volume de solution 1/1000	Volume d'iode $N/10$ introduit	Volume d'hyposulfite $N/10$ employé	Iode absorbé
20 c.c.	50 c.c.	44.8	5.2
40 c.c.	»	39.6	10.4
60 c.c.	»	34 »	16 »

Or, 1 gramme d'iode = 0,0014986.

On aura le poids d'aldéhyde formique correspondant à chacun des dosages par les relations suivantes :

$$5,2 \times 0,0014986 = 0,00779272$$

$$10,4 \times 0,0014986 = 0,01558544$$

$$16 \times 0,0014986 = 0,0239776$$

Si l'on ramène tous ces dosages à l'unité, c'est-à-dire à 0,01 de formol du commerce, on a les valeurs suivantes pour les quantités correspondantes :

$$\text{Soit} = \frac{0,00779272}{2} = 38,9636$$

$$= \frac{0,01558544}{4} = 38,9636$$

$$= \frac{0,0239776}{6} = 39,962$$

Soit une moyenne de :

39,2964

D'autre part nous avons fait l'essai suivant pour agir sur une solution d'aldéhyde préparée dans les mêmes conditions que celle ayant servi au titrage par l'acide iodique par la méthode de M. H. Causse.

Dans 500 c.c. d'eau distillée nous avons mis 1 c.c. de formol.

Nous avons prélevé 100 c.c. de cette solution correspondant à 0,20 de formol.

Ces 100 c.c. ont été traités par 100 c.c. de réactif de Nessler et laissés en contact trois heures. Après neutralisation à l'acide sulfurique dilué en présence de la phtaléine du phénol, nous avons ajouté un excès d'iode $N/10$ 80 c.c. et laissé en contact quatre heures en agitant de temps en temps.

Le précipité étant dissous complètement, nous avons titré avec une solution d'hyposulfite $N/10$.

Résultat. — 27 c.c. 7, soit en iode absorbé:

$$80 - 27,7 = 52,3 \text{ pour } 0,20 \text{ de formol}$$

$$52,3 \times 0,0014986 = 0,7837678$$

$$\text{soit pour } 100 = 39,18839$$

Remarque. — Des nombreux dosages que nous avons effectués nous estimons :

1° Qu'il est toujours préférable d'agir sur une solution étendue d'aldéhyde formique ;

2° Que l'on doit toujours agir avec un grand excès de réactif de Nessler et laisser le contact se prolonger deux à trois heures ;

3° Obtenir une neutralisation parfaite ;

4° Dissoudre le précipité dans un excès d'iode $N/10$.

En opérant ainsi nous avons toujours obtenu d'excellents résultats.

Des faits que nous venons d'exposer il résulte que le procédé à l'acide iodique de M. H. Causse accuse comme titre de notre solution de formol en aldéhyde formique :

$$39,3 \text{ p. } 100$$

Nos dosages effectués sur 20 c. c., 40 c. c. et 60 c. c. d'une solution de formol à 1/1.000 par notre procédé nous ont donné une moyenne de :

39,2964

Notre dernier dosage fait sur une solution de formol à 0,20 p. 100 nous accuse comme titre en aldéhyde formique :

39,18839

Ces opérations étant faites sur la même solution de formol, il nous est permis de conclure à l'exactitude de notre équation.

APPLICATIONS

Dosage de l'aldéhyde formique dans le lait.

Le lait étant la substance alimentaire la plus sujette à être couramment falsifiée par l'aldéhyde formique, dont le pouvoir antiseptique est vulgairement connu, sera la principale application de notre procédé de dosage.

A 500 c.c. de lait nous avons ajouté 1 c.c. de la solution de formol du commerce dont la teneur en aldéhyde vraie a été vérifiée.

Puis nous avons prélevé 100 c.c. de ce lait qui ont été additionnés de 100 c.c. d'eau distillée.

Le mélange est versé dans un ballon d'une capacité d'un litre et demi et on ajoute successivement 1 c.c. P_2O_5 et 4 à 5 grammes de paraffine.

Le ballon étant relié à un réfrigérant descendant on distille et on recueille environ 100 c.c.

On laisse refroidir le contenu du ballon et on ajoute un volume d'eau saturée de sulfate de soude égal à celui qui a été recueilli, on recommence alors une deuxième distillation.

Lorsque le volume de l'eau distillée tenant en solution l'aldéhyde formique est environ de 30 c.c., on

essaie sur les portions qui tombent du réfrigérant l'action du réactif de Schiff.

Deux cas peuvent se présenter :

Premier cas. — Le réactif est recolore; dans ces circonstances, l'entraînement de l'aldéhyde est incomplet, et l'on poursuit la distillation.

Deuxième cas. — Le réactif ne donne qu'une coloration à peine sensible, c'est le cas général, on recueille 80 à 100 c.c., et l'on peut considérer le départ de l'aldéhyde comme complet.

On passe alors au dosage dans les conditions décrites auparavant en agissant sur la réunion des liquides distillés.

Pour nous assurer de l'efficacité de notre méthode, nous avons fait deux autres opérations, en ajoutant 0 c.c. 5 et 0 c.c. 25 de formol, nous résumons dans le tableau suivant les résultats obtenus.

Formol ajouté dans 500 cc. de lait	Volume de lait distillé	Quantité de formol pour 400 cc. de lait	Réactif de Nessler	Iode N/10	Volume d'hyposulfite N/10	Iode N/10 absorbé	Aldéhyde p. 100	Moyenne p. 100
1 cc.	400 cc.	0 20	50 cc. laissés 3 heures dans le distillat 50 cc. ajoutés après neutralisation		2 cc. 2	47.8	35.8165	
0.5 cc.		0.40			25 cc. 8	21.2	36.2661	35.9164
0.25 cc.		0.05			38 cc. 4	11.9	35.6666	

Les dosages précédents nous ont montré que 1 c. c. de notre formol du commerce contenait en moyenne 39,2 d'aldéhyde formique pour 100.

Or, nos recherches inscrites dans le tableau précédent montrent que par la méthode que nous avons employée, nous sommes arrivés à séparer et à doser l'aldéhyde introduite.

En effet 1 c. c. de formol contient 0,392 d'aldéhyde vraie et nos dosages accusent 0,359 comme moyenne.

Les recherches de Lepierre sur les combinaisons de l'aldéhyde formique ont montré que si quelques-unes étaient facilement dissociables, d'autres au contraire présentaient une stabilité relativement grande,

C'est très certainement à ce fait que tient la difficulté éprouvée pour chasser la totalité de l'aldéhyde en une seule opération, les combinaisons ne sont en effet que lentement saponifiées par l'eau, ce qui explique les deux distillations successives que nous sommes obligé de pratiquer pour obtenir la presque totalité de l'aldéhyde formique.

Dosage dans les conserves de fruits.

On emploie quelquefois le formol comme anti-fermentescible pour les conserves de fruits.

Après avoir au préalable dilué 100 grammes de conserve dans 400 c.c. d'eau distillée, nous avons ajouté 0 c.c. 20 de formol du commerce d'une teneur en aldéhyde égale à 39,2.

Le tout est placé dans un ballon d'un litre et demi de capacité, et nous distillons jusqu'à ce qu'une goutte, tombant du réfrigérant, ne donne plus de coloration avec le réactif de Schiff.

Nous avons recueilli 200 c.c. environ de distillatum, et nous résumons dans le tableau suivant les résultats obtenus.

Conserve	Formol ajouté	Réactif de Nessler	Iode N/10	Volume d'hypo- sulfite N/10	Iode absorbé	Aldéhyde p. 100	Moyenne
400 gr.	0.40	50 cc. contact 3 heures	50 cc. après neutra- lisation de la liqueur	23.9	26.1	39.4434	38.88
400 gr.	0.05			37.1	12.9	38.6634	

Étant donnée la faible quantité de formol sur laquelle ont porté ces deux dosages, on peut considérer notre méthode comme rigoureusement exacte.

CONCLUSIONS

1° Il résulte de l'exposé de ce travail que l'aldéhyde formique peut facilement être dosée au moyen du biiodure de mercure alcalin ou réactif de Nessler.

2° Dans l'action de l'aldéhyde formique sur le biiodure de mercure, l'aldéhyde transforme le biiodure en protoiodure de mercure et mercure métallique ; ce dernier, au contact d'un excès de biiodure, se dissout et passe à l'état de protoiodure.

3° La détermination de ce protoiodure par transformation en biiodure au moyen de la solution d'iode *N/10* nous a permis de doser indirectement l'aldéhyde formique.

4° L'étude de ce procédé, faite comparativement avec la méthode de combustion par l'acide iodique, nous a montré qu'il était très exact.

5° Nous avons appliqué cette méthode au dosage de l'aldéhyde formique dans le lait et dans quelques

matières alimentaires. Les résultats obtenus nous ont montré qu'elle pouvait être adoptée pour ces dosages. En prenant les précautions indiquées les quantités d'aldéhyde obtenues sont sinon identiques du moins très voisines des quantités réelles.

Vu :

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
CROLAS.

Vu :

POUR LE DOYEN,
L'Assesseur :
LACASSAGNE.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE,
Président du Conseil de l'Université
G. COMPAYRÉ.

BIBLIOGRAPHIE

ALLEN. — Sur la préparation du réactif de Schiff (*J. S. C. I.*, 1897).

BROCHET ET GAMBIER. — *Compte rendu*, 120, 440.

BLANK ET FINKENBEINER. — *Ber. d. chem. Ges.*, 31, 2979.

BEHAL. — Sur les anhydrides mixtes de l'acide formique (*C. R.*, t. CXXVIII, p. 99).

CAUSSE (H.). — 94. *Bull. Soc. chim.*

— Dosage de l'antimoine par voie volumétrique (*C. R.*, t. CXXV, p. 1100; 20, 42, 48, 1897).

— Conférences de travaux pratiques de pharmacologie à la Faculté mixte de médecine et pharmacie de Lyon, années 1897-98, 1898-99.

— Dosage de l'acide arsénieux (conférences de travaux pratiques, années 1897-98, 1898-99).

— Dosage de l'acide urique (conférences de travaux pratiques, janvier 1900).

— Combinaisons antimonio-phénoliques (thèse de doctorat ès sciences. Faculté des sciences de Paris, 18 juin 1898, p. 40).

CHRÉTIEN (Paul). — Action de l'acide sulfurique et de l'iode sur l'acide iodique (*C. R.*, t. CXXIII, p. 814).

CHRISMER. — L'iodure double de potassium et de mercure. Réactif des aldéhydes (*Deutsch. chem. Zeit.*, p. 81; *Moniteur scient.*, 1890, p. 1163).

- DITTE. — Des propriétés de l'acide iodique (*C. R.*, t. LXX, p. 624).
- DAVIS — Dosage de l'aldéhyde formique (*J. S. C. I.*, 1897).
- GAUTIER (Armand). — Dosage de l'oxyde de carbone dilué dans l'air (*C. R.*, t. CXXVI, p. 931; p. 793).
- GOOK ET WALKER. — Application de l'acide iodique au dosage des iodures (*American Journal of science*, t. III, pages 293-304, et *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XVIII, p. 952).
- GAYON ET DUPETIT. — Recherches des aldéhydes dans les alcools commerciaux (*Moniteur scientifique*, 1888).
- GRÜTZNER. — *Archives de pharmacie*, t. CCXXXIV, 1896.
- GALLIMARD. — Thèse inaugurale, 1900.
- HELIER. — Recherches sur les combinaisons gazeuses (thèse de doctorat ès sciences, 13 mai 1896, p. 39).
- JONES. — *Am. chem. J.*, XVII, 539.
- KLAR. — *Pharm. Ztg.*, 40, 614.
- LEBBIN. — Recherche du formol par la résorcine et la soude (*J. S. C. I.*, 1898).
- LÉONARD ET SMITH. — Dosage de l'aldéhyde formique dans les matières alimentaires et en particulier dans le lait (*Analyst*, 1896).
- LÉONARD. — Critique de la réaction d'Hehner (*Analyst*, 21, 157).
- LEPIERRE. — Action du formol sur les matières albuminoïdes, transformation des peptones et albuminoses en produits de régression albuminoïdes (*Bull. Soc. chim.*, 607, 1896).
- LEGLER (L.). — *Ber. d. chem. Ges.*, 16, 1333.
- MILLON. — *Annales de chimie et de physique*, t. XII, p. 336.
- MITCHELL. — Procédé de recherche du formol basé sur le réactif de Nessler (*Analyst*, t. XXI, p. 96).
- NICLOUX. — Dosage chimique de l'oxyde de carbone contenu dans l'air, même à l'état de traces (*C. R.*, t. CXXVI, p. 746, *Bull. Soc. chim.* (3), 17, 839).
- ORCHARD. — Détermination du formol par une solution d' AzO^3 Ag ammoniacale (*Analyst*, t. XXII, p. 4).

PLÖCHL. — Réaction du formol en présence du chlorure d'ammonium (*Berichte*, t. XXI, p. 2117).

PÜLVERMACHER — Sur la réaction de Plöchl (*Berichte*, t. XXVI, p. 2360).

ROMIJN. — Méthode iodométrique (*Abst. analyst.*, 1897).

— Méthode à l'ammoniaque (*Ztschr. anal. Chem.*, 36, 18).

RICHEMOND ET BOSELEY. — Action de la dyphénylamine sur le formol. Étude comparative des divers essais sur la recherche du méthanal dans le lait (*Analyst*, t. XCVI, p. 93).

SMITH. — *Analyst*, t. XXI, 148.

TRILLAT. — Analyse qualitative de la formaldéhyde. Méthodes pour déceler la présence du formol (*C. R. S. A. des sciences*, 1893, p. 891, t. CXVI). Note de A. Trillat, présentée par Schützenberger (*Bull. Soc. chim.* [3], 9, 305).

URBAIN — Recoloration par les aldéhydes de la fuchsine décolorée par SO^2 (*Bull. Soc. chim.*, 1896, p. 455).

VALEUR (Armand). — Procédé de dosage des paradiphénols (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XIX, p. 738).

VILLIERS. — Différenciation des aldéhydes normales des acétones (*Bull. Soc. chim.*, 1896, p. 534).

VITALI. — Recherches sur l'acide urique et la réaction de la murexide (*Bull. chim. Farm.*, t. III, p. 65, et *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 543).

LYON

IMPRIMERIE A. STORCK & C^{ie}

Rue de la Méditerranée, 8
